

TFDC 相图*

李世春

石油大学(华东)材料系, 东营 257061

摘要 根据 TFDC 电子理论(简称 TFDC 模型)的思想, 建立了能描述异类原子处于平衡态时原子间平衡性质的“电子密度-原子半径”图, 称为 TFDC 相图, 也可称为原子相图. TFDC 相图建立在“二原子模型”的基础之上, 除原子半径、原子表面电子密度和原子间界面电子密度连续性条件外, TFDC 相图的杠杆定律还涉及组元的其他物理参数, 为简单起见, 第三个物理参数暂时只考虑组元的结合能.

关键词 TFDC 模型 原子相图 二原子模型 电子密度 原子半径

传统相图能够描述处于平衡态时合金相的平衡性质, 其典型表现形式是“温度-成分”图, 在两相区, 各相的相对含量可以根据杠杆定律求得. 本文建立的原子相图却能够描述处于平衡态时原子的平衡性质, 其典型表现形式是“电子密度-原子半径”图, 处于平衡态的两原子的平衡电子密度也可以根据杠杆定律求得. “电子密度-原子半径”图建立在 TFDC 模型基础之上, 因此, 称为 TFDC 相图.

按量子力学的观点, 原子核外电子云的分布决定了原子的形状和大小, 当原子处于其他原子的晶格中时, 其电子云的分布将受到周围原子的影响. 对于固体材料, 统计理论用电子密度和原子半径来描述原子间的相互作用, 其代表理论是由 Thomas^[1], Fermi^[2]和 Dirac^[3]提出的 TFD 统计模型, 强调原子间相互作用的各向同性.

TFD 模型本身也在不断地被改进和发展^[4~6], 但是所有这些改进的目的都是为了提高模型的精度. 1993 年, 程开甲^[7]对经典的 TFD 模型进行了新的挖掘, 在解决固体问题时, 提出了原子间界面电子密度连续的条件, 之后又提出了界面的功函数连续条件^[8].

作者将原子半径、原子表面的电子密度和原子间界面电子密度连续性条件的整体应用视为 TFDC 模型的核心内容之一, 并且一直努力为 TFDC 模型

能在材料科学中得到广泛应用而进行基础性的研究. 为此目的, 作者从原子半径、原子表面的电子密度和原子间界面电子密度连续性条件对 Vegard 定律思考.

Vegard 定律^[9]在多数情况下偏离实验结果, 近 80 年来人们一直在努力试图预言 Vegard 定律偏离实验的正负性问题, 但是问题始终没有解决^[10]. 作者根据 TFDC 模型的思想, 仅使用原子半径、原子表面的电子密度、原子间界面电子密度连续性条件和组元的结合能, 建立了 Vegard 定律的原子模型(将另文发表), 从根本上阐明了 Vegard 定律偏离实验的物理原因, 而“TFDC 相图”就是在这种背景下的研究结果.

1 原子的状态

TFDC 模型的核心思想是关于原子半径、原子的电子密度和原子间界面连续性条件的整体应用. 因此, 在使用 TFDC 模型时, 必须明确原子所处的状态. TFDC 模型强调原子的两种状态, 即不接触状态和接触状态. 非常巧的是, 余瑞璜的经验电子理论(EET)^[11]也强调原子的两种状态, 即所谓的 h 态和 t 态. 作者曾经在原子层次上, 使用一个原子作用体积的概念, 使 TFDC 模型和 EET 理论得以沟通^[12]. 因此, 顺理成章地, 作者就将 TFDC 模

2003-03-25 收稿, 2003-05-25 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 59871031)和石油大学基础研究基金(ZX9808)资助

E-mail: lishch@hdpu.edu.cn

型中原子的“不接触状态”命名为h态，将“接触状态”命名为t态。

TFDC模型的一个主要任务是解决原子界面或相界面问题，因此，至少要涉及两个组元，即组元A和组元B。为叙述方便，假设组元A和组元B都能形成自己的晶体，这种假设不影响结果的一般应用。组元A原子组成自己的晶体，称为A晶体，组元B原子组成自己的晶体，称为B晶体，如图1所示。

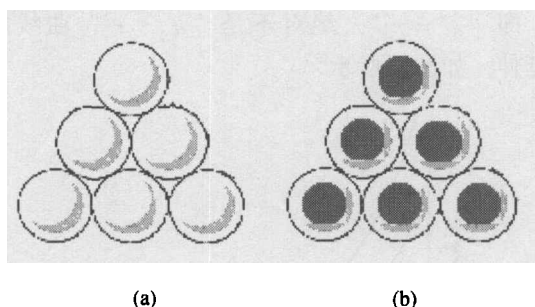


图1 处于晶体状态的A原子和B原子
(a) 晶体A; (b) 晶体B

从图1的晶格环境中分别拿出一个A原子和一个B原子，让它们处于h态，如图2所示。处于h态的独立原子，和自由原子完全不同。处于h态的原子，虽然脱离了由同类原子组成的晶格环境，但是它们的电子结构仍然保持和在原来的晶格环境中一样。现实中不存在这种处于h态的原子，这是为理论处理的需要建立的一个概念。

当处于h态的A原子和B原子相互接触时，A原子和B原子的电子密度要重新分布，以便满足两原子间界面处电子密度相等。作者把为满足界面电子密度连续性条件而调整了电子结构，并且将相互接触的两个原子共同处于的状态称为t态，如图3。

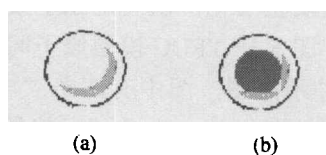


图2 处于h态的A原子和B原子
(a) A原子; (b) B原子

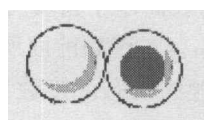


图3 处于t态的A原子和B原子

2 异类原子的界面问题

正如TFDC模型的建立者程开甲所说，“改进的TFD模型可以作为固态物理理论研究的一个‘探针’，为实际材料设计提供了方法和手段”^[7]。因此本文提出的TFDC相图可视为程开甲提出的“探针”概念的一种原子层次的表现形式。

两组元形成固溶体或化合物时，组元的原子半径要发生变化，以满足原子接触界面的电子密度连续。电子密度大的原子要“膨胀”半径，电子密度小的原子要“收缩”半径。然而膨胀的原子和收缩的原子其原子半径并非等量变化，其变化量与其他物理参数有关。对于讨论一些近平衡性质，只考虑组元的结合能就足够。

设纯组元A组成的晶体的晶格常数为 a_A ，对应的原子半径为 r_A ，原子表面的电子密度为 n_A ，晶体结合能为 E_A ；纯组元B组成的晶体的晶格常数为 a_B ，对应的原子半径为 r_B ，原子表面的电子密度为 n_B ，晶体结合能为 E_B 。为简单起见，假设纯组元A和纯组元B形成的各自的晶体都是立方结构，则有

$$N_A \cdot \frac{4}{3} \pi r_A^3 = \alpha_A a_A^3, \quad (1)$$

$$N_B \cdot \frac{4}{3} \pi r_B^3 = \alpha_B a_B^3, \quad (2)$$

式中 N_A 、 N_B 分别是纯组元A和纯组元B形成各自的晶体时晶胞内的原子数目， α_A 和 α_B 分别是纯组元A和纯组元B形成晶体时原子填充晶胞的致密度，如果 α_A 和 α_B 等于1，则对应的 r_A 和 r_B 称为Wigner-Size原子半径。显然， r_A 和 r_B 可根据晶体X射线衍射数据求得。

从上述组元A和组元B形成固溶体或化合物时各组元的原子半径要发生变化的概念出发，为简单起见，设固溶体或化合物的晶体结构是立方结构，晶格常数为 a_S ，则晶胞内所有原子的体积和晶格常数的关系为

$$N_A \cdot \frac{4}{3} \pi (r'_A)^3 + N_B \cdot \frac{4}{3} \pi (r'_B)^3 = \alpha_S a_S^3, \quad (3)$$

式中 N'_A 、 N'_B 分别是组元A和组元B在固溶体或化合物晶体的晶胞内原子的数目， α_S 是组元A和组元B的原子填充晶胞的致密度， r'_A 和 r'_B 是固溶

体或化合物中组元 A 和组元 B 的原子半径, 如果 a_s 等于 1, 则对应的半径是 Wigner-Size 原子半径. 虽然 a_s 可以根据 X 射线衍射数据测得, 但是根据方程(3)也不能求出 r'_A 和 r'_B , r'_A 和 r'_B 的求解需要用到电子密度数据和原子界面电子密度连续性条件.

3 电子密度数据

Thomas^[1]和 Fermi^[2]建立了一个描述原子内电子分布的模型, 称为 TF 模型, 其数学表达式为

$$n(x) = \frac{Z}{4\pi\mu^3} \left(\frac{\Phi}{x} \right)^{\frac{3}{2}}, \quad (4)$$

式中 $\mu = a_0(9\pi^2/128Z)^{1/3}$, a_0 是 Bohr 半径, Z 是原子序数, Φ 是无量纲的 TF 函数, x 是无量纲的原子半径, $r = \mu x$ 是实际的原子半径, $n(x)$ 是电子密度. Dirac^[3]将电子交换作用引入到 TF 模型, 建立了 TFD 模型. TFD 模型给出的电子密度和原子半径的关系为

$$n(x) = \frac{Z}{4\pi\mu^3} \left[\epsilon + \left(\frac{\Psi}{x} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^3, \quad (5)$$

式中 ϵ 是由 Dirac 引入的电子交换项, $\epsilon = \left(\frac{3}{32\pi^2} \right)^{1/3} Z^{-2/3}$, Ψ 称为 TFD 函数, 满足著名的 TFD 方程, 即

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = x \left[\epsilon + \left(\frac{\Psi}{x} \right)^{\frac{1}{2}} \right]^3. \quad (6)$$

实际上, 上式是从 Poisson 方程导出的, 因此, 假设电子云的分布是球对称的. TFD 模型在 X 射线衍射求解原子散射因子得到了非常成功的应用. 仅仅给定原子半径, 就可以由方程(5)和(6)求解出对应给定原子半径时的电子密度. 程开甲早在 50 年代就做了这方面的工作, 并于 1996 年正式发表了周期表中 38 个元素的电子密度数据^[8].

程开甲根据 TFD 模型给出的电子密度数据, 可以作为元素的一个新参数. TFDC 模型中使用的电子密度数据可通过求解经典的 TFD 模型得到. 值得指出的是在程开甲的工作发表以前, 在文献中从未见过这些电子密度数据. 因此, 作者认为, 这是程开甲对经典的 TFD 模型的新贡献.

需要强调的是, 方程(6)的边界条件是:

$$\Psi(0) = 1, \quad (7)$$

$$x_0 \frac{d\Psi(x_0)}{dx_0} = \Psi(x_0). \quad (8)$$

对于一个确定的原子半径 r_0 , 求解方程(6)以后, 可以由方程(5)得到一条电子密度分布曲线, 即 “ $n'-r'$ ” 曲线; 当原子半径由 r_0 变到 $r_0 + \Delta r$ 时, 对应 $r_0 + \Delta r$ 的完全是另一条电子密度分布曲线, 即 “ $n''-r''$ ”, 绝对不是 “ $n'-r'$ ” 曲线的简单延伸, 如图 4 所示.

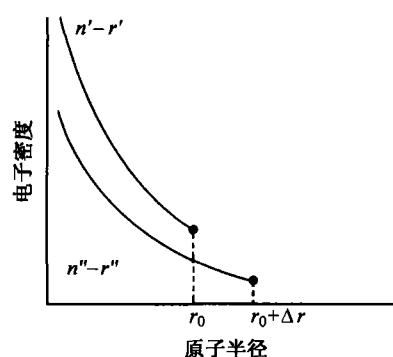


图 4 原子半径变化对电子密度曲线的影响

4 TFDC 模型的电子密度条件

程开甲对经典 TFD 模型的另一个贡献是, 在使用电子密度数据时, 特别要强调异类原子界面间的波函数要连续, 即异类原子界面间的电子密度相等. 在论述改进的 TFD 模型时, 程开甲明确提出, “原子间的边界条件只是电子密度要连续, 因为这就是量子力学所要求的波函数连续的条件”^[7].

两组元形成固溶体或化合物时, 组元原子的表面电子密度要发生变化, 以满足原子接触界面的电子密度连续. 图 5 是 TFDC 模型原子间界面电子密度连续性条件示意图, 图中有四条 “电子密度-原子半径” 曲线, 即 “ $n-r$ ” 曲线, 就是在已知半径的前提下, 由经典的 TFD 模型求得的原子内电子密度的分布曲线. 由图可见, 在 h 态, A 原子的表面电子密度为 n_A , B 原子的表面电子密度为 n_B ; 在 t 态, A 原子的表面电子密度为 n_{AB} , B 原子的表面电子密度也为 n_{AB} . 正如前面所论述的, t 态是 A 原子和 B 原子接触的状态, 接触界面的电子密度应该相等. 因此, n_{AB} 是组元 A 原子和组元 B 原子满足界面电子密度连续性条件后所共同达到的原子表

面的电子密度, 称为组元 A 和组元 B 的平衡电子密度. 对于图 5(a) 的情况, 元素 A 原子半径小, 电子密度大; 元素 B 原子半径大, 电子密度小. 对于图 5(b), 元素 A 原子半径大, 电子密度大; 元素 B 原子半径小, 电子密度小. 两种情况分别对应着两种

不同的 TFDC 相图, 这将在后面详细讨论.

平衡电子密度 n_{AB} 的求解是本文的重点内容, 作者曾经用简单的数学平均法处理过 n_{AB} , 使用了一个简单的“二原子模型”^[12].

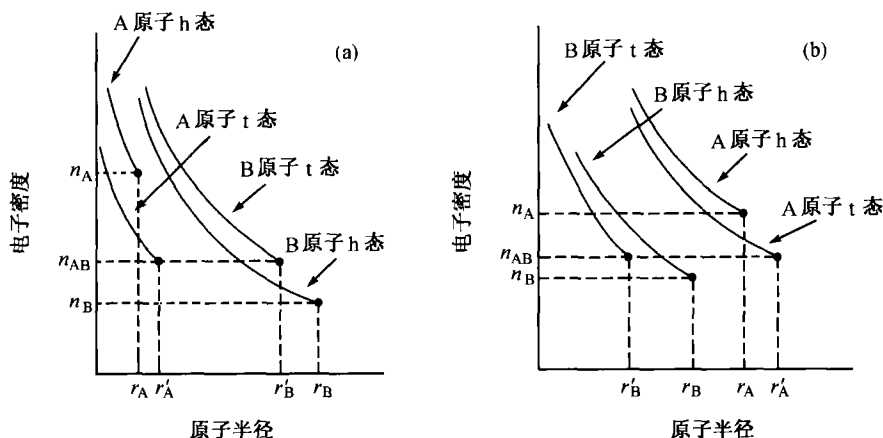


图 5 原子间界面电子密度连续性条件示意图

(a) $r_A < r_B, n_A > n_B$; (b) $r_A > r_B, n_A > n_B$

5 二原子模型

如果假设组元 A 原子和组元 B 原子“平等”地共同趋向一个平均电子密度 \bar{n} , 则

$$\bar{n} = \frac{n_A + n_B}{2} \quad (9)$$

显然, 平均电子密度 \bar{n} 没有考虑原子从 h 态到 t 态的物理过程, 是一种粗略的近似. 根据原子作用体积^[12]的概念, 可以求出原子外层价电子的作用范围, 即

$$V^{\text{act}} = \frac{4}{3} \pi (r_{\text{ws}}^3 - r_m^3), \quad (10)$$

式中 r_{ws} 和 r_m 分别是原子的 Wigner-Size 半径和原子的密堆积半径, 需要指出的是, 对于一定的晶体结构, r_{ws} 和 r_m 的区别只在于一个已知的常数因子. (10) 式中, V^{act} 作为原子作用体积, 表明原子间电子云的作用“深度”, 因为原子要改变半径, 而内层电子云的密度变化较少, 可以近似认为电子云的变化主要集中在原子作用体积的范围之内.

有了平均电子密度并建立原子作用体积后, 就可以求出组元 A 原子和组元 B 原子接触后的原子半

径 r'_A 和 r'_B , 即

$$V_A^{\text{act}} \cdot n_A = \bar{V}_A^{\text{act}} \cdot \bar{n}, \quad (11)$$

$$V_B^{\text{act}} \cdot n_B = \bar{V}_B^{\text{act}} \cdot \bar{n}. \quad (12)$$

当组元 A 和组元 B 的晶体结构已知时, 可以用方程 (9)~(12) 求出 r'_A 和 r'_B .

实际上, 两原子的平衡电子密度 n_{AB} 并不简单地等于 \bar{n} . n_{AB} 的值与组元的其他物理参数有关. 如前所述从讨论近平衡性质出发, 只考虑组元的结合能就足够了. 对于二元系统, 仅需考虑两个原子就可以了.

如果元素周期表里的所有固体元素两两配对, 根据原子半径和电子密度, 可以分为两种情况:

$$r_A < r_B, n_A > n_B, \quad (13)$$

$$r_A > r_B, n_A > n_B. \quad (14)$$

为叙述方便, 对应方程 (13) 的情况称为正常配对, 示意图对应于图 5(a). 元素 A 原子半径小, 电子密度大; 元素 B 原子半径大, 电子密度小. 对应于方程 (14) 的情况称为非正常配对, 示意图对应于图 5(b). 元素 A 原子半径大, 电子密度大; 元素 B 原子半径小, 电子密度小. 两种不同的配对情形导

致两类“电子密度-原子半径”图.

6 TFDC 相图

如图 6(a)是对应于正常配对的两组元的“电子密度-原子半径”图,能够描述组元组成固溶体或化合物前后原子的状态,即原子半径和原子电子密度.横坐标为原子半径,纵坐标为电子密度,点 A 表示组元 A,点 B 表示组元 B, \bar{r} 表示二原子的平均半径, \bar{n} 表示二原子的平均电子密度. r_P 表示二原子的平衡半径,与 r_P 对应的电子密度 n_P 是二原子的平衡电子密度.图中的 V 点和 P 点分别称为

TFDC 相图的平均点和平衡点.平均点和平衡点对固溶体和化合物具有不同的物理意义,关于这一点,作者将结合具体的问题另文讨论.图 6(b)是对应于非正常配对的 TFDC 相图.

在原子界面间电子密度连续性条件的限制下,固溶体或化合物中组元 A 的原子和组元 B 的原子的表面电子密度相等,这个数值就是 TFDC 相图中的 n_P ,称为固溶体或化合物的电子密度.例如,在讨论化合物与基体的界面时,化合物相表面的电子密度就是 n_P . n_P 的求解需要借助一个经验公式,称为经验杠杆定律.

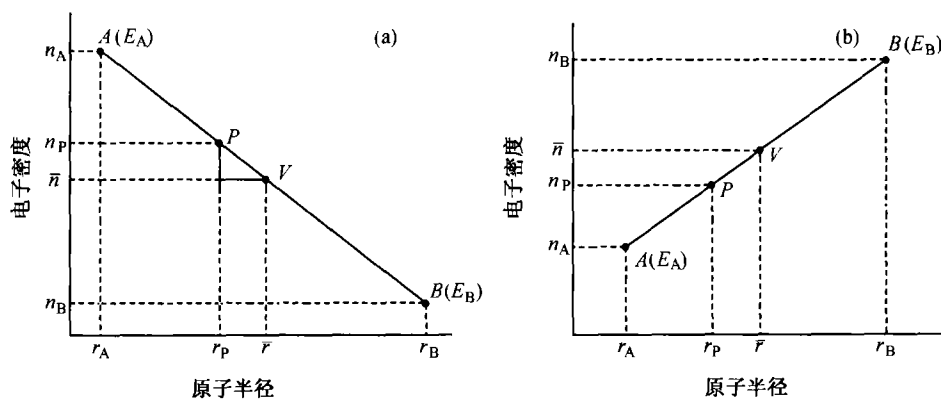


图 6 TFDC 相图

(a) $r_A < r_B, n_A > n_B$; (b) $r_A > r_B, n_A > n_B$

7 TFDC 相图的经验杠杆定律

传统的合金相图根据杠杆定律,可以求得平衡相的质量分数. TFDC 相图的杠杆定律则可以求解原子处于平衡态时的界面平衡电子密度.根据 TFDC 相图,可以概括出电子密度达到平衡时的杠杆图,如图 7 所示.当组元 A 的原子和组元 B 的原子达到界面电子密度平衡时,平衡杠杆的支点为 n_P 即固溶体或化合物的电子密度;杠杆的端点分别为 n_A 和 n_B ,即组元 A 原子的电子密度和组元 B 原子的电子密度;杠杆两端所表达的则是组元 A 的晶体结合能和组元 B 的晶体结合能.

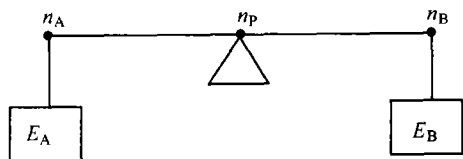


图 7 TFDC 相图的经验杠杆定律

当杠杆平衡时,有

$$(n_A - n_P) \cdot E_A = (n_P - n_B) \cdot E_B \quad (15)$$

对上式简单运算后,得到

$$n_P = \frac{n_A E_A + n_B E_B}{E_A + E_B} \quad (16)$$

方程(16)就是 TFDC 相图的经验杠杆定律,实际上方程(16)也表明,结合能大的元素,原子半径不容易发生变化,因此,如果两组元的结合能不同,为满足界面电子密度连续,其原子半径的变化幅度是不相同的.只有当 $E_A = E_B$ 时, $n_P = \frac{n_A + n_B}{2} = \bar{n}$,这就是前面提到的平均近似意义上的电子密度.

8 TFDC 相图的应用举例

根据上面的 TFDC 相图和经验杠杆定律,使用文献[8]的电子密度和结合能数据,求得 AB 型化合物和原子分数 $f(A)50\% + f(B)50\%$ 型固溶体的电

子密度如表1和表2所示.

表1 典型AB化合物的电子密度/($10^{29} \cdot \text{m}^{-3}$)

化合物	TiN	TiC	NbN	NbC	VN	VC	ZrN	ZrC
<i>n</i>	0.793	2.48	1.19	2.52	1.18	2.75	0.73	2.27

表2 典型 $f(\text{A})50\% + f(\text{B})50\%$ 固溶体的电子密度/($10^{29} \cdot \text{m}^{-3}$)

化合物	Ag+Pd	Au+Ag	Au+Pt	Cu+Ni	Cu+Pd	Ni+Pt	Au+Pd
<i>n</i>	2.41	2.44	3.06	3.20	2.83	3.31	2.67

致谢 10年来,程开甲先生不遗余力地指导作者把握TFDC模型的深刻内涵,作者在此对程先生的热情指导表示衷心的感谢.

参 考 文 献

- 1 Thomas L H. The calculation of atomic fields. Proc Camb Phil Soc, 1926, 23: 542
- 2 Fermi E. Eine statistische methode zur bestimmung einiger eigenschaften des atoms und ihre anwendung auf die theories des periodischen systems der elemente. Z Phys, 1928, 48: 73
- 3 Dirac P A M. Note on exchange phenomena in the Thomas atom. Proc Camb Phil Soc, 1930, 26: 376
- 4 Elliott H L. Thomas-Fermi and related theories of atoms and molecules. Reviews of Modern Physics, 1981, 53(4): 603
- 5 Larry S. Pedagogic notes on Thomas-Fermi theory (and on some improvements): Atoms, stars, and the stability of bulk matter. Reviews of Modern Physics, 1991, 63(1): 151
- 6 March N H. Electron Density Theory of Atoms and Molecules. London: University of Oxford. Oxford, UK, 1992. 9~68
- 7 程开甲,等. TFD模型和余氏理论对材料设计的应用. 自然科学进展, 1993, 3(5): 418
- 8 Cheng K, et al. Theoretical foundations of condensed materials. Progress in Natural Science, 1996, 6(1): 12
- 9 Vegard L. Die Konstitution der mischkristalle und die raumfüllung der atome. Z Phys, 1921, 5: 17
- 10 Denton A R. et al. Ashcroft, Vegard's law. Phys Rev, 1991, A 43: 3161
- 11 余瑞璜. 固体与分子经验电子理论. 科学通报, 1978, 23(4): 217
- 12 李世春. 晶体价键理论和电子密度理论的沟通. 自然科学进展, 1999, 9(3): 229
- 13 李世春. Zn-5Al合金超塑性的量子效应. 自然科学进展, 1999, 9(6): 552